



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 43 24 502 A 1**

②1 Aktenzeichen: P 43 24 502.1
②2 Anmeldetag: 21. 7. 93
④3 Offenlegungstag: 18. 8. 94

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 02 F 11/00
C 02 F 11/02
C 02 F 11/06
C 05 F 9/00
C 05 F 7/00
// C02F 11/04

DE 43 24 502 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
17.02.93 US 018801

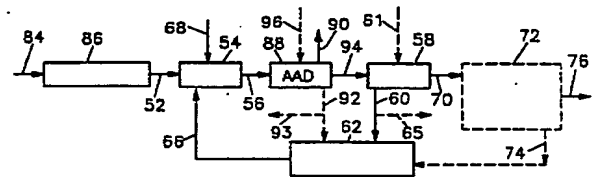
⑦1 Anmelder:
Environmental Resources Management, Inc., Exton,
Pa., US

⑦4 Vertreter:
Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann,
D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Hermann, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Schmidt, J., Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol.
Dr.rer.nat., 81675 München; von
Uexküll-Güldenband-Menzel, A., Dr.phil. (Ph.D.),
82166 Gräfelfing; Weinberger, R., Dipl.-Chem.Univ.
Dr.rer.nat.; Bublak, W., Dipl.-Chem. Univ.,
Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanw., 81675
München

⑦2 Erfinder:
Rozich, Alan F., Exton, Pa., US

⑤4 **Oxidatives Abfallbehandlungsverfahren**

⑤7 Es wird ein Verfahren zur Behandlung von organischen Abfällen beschrieben, bei dem der organische Abfall in einen ATAD-Reaktor (58) eingespeist und darin einem biologischen Aufschluß unterworfen wird, wodurch darin eine Biomasse und ein klares Dekantierungsprodukt entstehen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest einen Teil der Biomasse einer Oxidationsstufe (62) unterwirft, so daß darin ein oxidiertes ausströmendes Produkt entsteht. Das oxidierte ausströmende Produkt (66) wird in den ATAD-Reaktor (98) zurückgeführt. Ferner werden Variationen dieser Verfahren beschrieben, die gekennzeichnet sind durch eine Entfernung von Feststoffen aus dem klaren Dekantierungsprodukt (72), durch eine Behandlung des organischen Abfalls mit einem Mischer (54), bevor er in den ATAD-Reaktor (58) eingespeist wird, durch Zuführen des Abfalls nach Durchlaufen einer dem Mischer vorgeschalteten Mahlvorrichtung (86), durch Einspeisen des gemischten Materials zunächst in ein AAD-Gefäß (88), aus dem Methangas (90) entfernt wird, und anschließend in den ATAD-Reaktor (58), mit oder ohne Entfernung von Nährstoffen (72), durch Anwendung einer Feststoffabtrennung (101) für das aus dem ATAD-Reaktor (58) ausströmende Produkt und durch andere ähnliche Varianten.



DE 43 24 502 A 1

Die Erfindung betrifft die Behandlung von organischen Abfallmaterialien. Insbesondere betrifft die Erfindung verbesserte Verfahren zur Behandlung von Schlamm und/oder festem organischem Abfall.

In den letzten Jahren sind zahlreiche aerobe Verfahren zur biologischen Behandlung von städtischen Abfällen, unter Einschluß von Haushalts- und Industrieabwasser, mit dem Ziel zur Erzeugung eines vom Umweltstandpunkt aus annehmbaren gereinigten Abwassers entwickelt worden. Eines der weitverbreiteten aeroben Verfahren für eine derartige Behandlung wird als Belebtschlammverfahren bezeichnet, bei dem in städtischen Abfällen enthaltene organische Bestandteile in Gegenwart von suspendierten biologisch aktiven Organismen mit einem sauerstoffhaltigen Gas unter solchen Bedingungen in Kontakt gebracht werden, daß das organische Material in eine Form übergeführt wird, die vom gereinigten Wasser abgetrennt werden kann. Bei diesen Verfahren wird ein Teil des gebildeten unlöslichen Schlammes in die aerobe Zone zurückgeführt. Ein weiteres derartiges Verfahren ist das Rieselfiltrationsverfahren, bei dem die Mikroorganismen an einen Träger fixiert sind.

Diese Belebtschlammssysteme und andere aerobe Verfahren führen im allgemeinen zu einer erheblichen Nettobildung von Schlamm mit einem Gehalt an suspendierten Feststoffen, der dann periodisch entsorgt werden muß. Derartige biologische Schlämme sind schwer zu behandeln, da sie sich schlecht entwässern lassen und hochgradig fäulnisbildend sind. Das Deponieren von Schlamm stellt somit ein wichtiges Umweltproblem dar.

Es wurden zahlreiche Verfahren zur Schlammstabilisierung entwickelt, von denen eines einen anaeroben Aufschluß beinhaltet. Bei anaeroben Verfahren wird das im Schlamm enthaltene organische Material zu Nebenprodukten, wie organische Säuren, Ammoniak und vorwiegend Methan, oxidiert. Ein anaerober Aufschluß ist jedoch mit hohen Betriebskosten und einem erheblichen Zeitaufwand für den Aufschlußvorgang verbunden.

Ein weiteres Verfahren zur Stabilisierung von Belebtschlamm wird als erweiterte Belüftung bezeichnet, bei dem der Schlamm in einer aeroben Aufschlußzone mit Sauerstoff in Kontakt gebracht und das organische Material im Verlauf der Zeit oxidiert wird. Obgleich die erweiterte Belüftung erhebliche Vorteile gegenüber einem anaeroben Aufschluß bieten kann, bestehen Schwierigkeiten bei derartigen Verfahren aufgrund der hohen Betriebskosten und des hohen Kapitaleinsatzes.

Unter den zahlreichen Variationen bei Verfahren zur aeroben Behandlung von städtischen Abfällen lassen sich folgende Verfahren erwähnen:

US-3 547 814 und US-3 670 887 beschreiben die Behandlung von Abwasser, wobei zunächst grobe Feststoffe durch Sieben aus dem Abwasser entfernt werden und der verbleibende Abfall mit einem sauerstoffhaltigen Gas und Belebtschlamm in Kontakt gebracht wird. US-3 547 814 führt aus, daß die anaeroben Verfahren eingesetzt werden, um dem Schlamm die Fäulnisanfälligkeit zu nehmen, und daß diese Verfahren, wie erwähnt, eine lange Lagerzeit erfordern. Eine weitere empfohlene Technik zur Behandlung eines derartigen Schlammes beinhaltet eine erweiterte Belüftung, die den Autooxidationsgrad erhöht, wobei eine Nettoverringern des Schlammes erfolgt. Ungünstigerweise ist die

Oxidationsgeschwindigkeit im allgemeinen zu gering, als daß sich ein erheblicher Einfluß auf die Nettoschlammabbildung ergeben würde. Auch bei verlängerter Belüftung und bei einem erhöhten Autooxidationsgrad, insbesondere bei einer auf 0 eingestellten Nettoschlammabbildung, kommt es zu Schwierigkeiten aufgrund der groß bemessenen Anlagen und der hohen Betriebskosten. Um die Anlagengröße zu verringern schlagen die Patentinhaber die Verwendung von sauerstoffreichem Gas und eines stark flüchtigen organischen Materials im Schlamm vor. Dies führt im Gesamtverfahren zu einem geringen Schlammanteil.

US-3 356 609 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von städtischen Abfällen, bei dem das ursprüngliche Abwasser geklärt und das vorgereinigte Abwasser sodann mit einer Kohlenstoffquelle angereichert und in einem aeroben Disperskultur-Reaktor mit einem sauerstoffhaltigen Gas und mit Belebtschlamm in Kontakt gebracht wird.

US-4 246 099 beschreibt eine Kombination aus aeroben/anaeroben Verfahren zur Verminderung und Stabilisierung der Schlammfeststoffe in einem Belebtschlammverfahren. Bei diesem Verfahren wird zu Beginn städtischer Schlamm mit einem sauerstoffhaltigen Gas unter aeroben Bedingungen in Kontakt gebracht, um die biologisch abbaubaren, flüchtigen, suspendierten Feststoffe teilweise zu verringern und anschließend anaerob aufzuschließen, um den Schlamm teilweise zu stabilisieren. Eine Schlammverringern auf weniger als 40% der in die Aufschlußzone eingeführten, biologisch abbaubaren, flüchtigen, suspendierten Feststoffe wurde erreicht. Das Konzept eines thermischen, aeroben Aufschlusses wird als autothermischer aerober Aufschluß (ATAD) bezeichnet, wobei der Aufschlußbehälter (Faalbehälter) bei erhöhten Temperaturen, z. B. etwa 45 bis 75°C, oder im thermophilen Bereich betrieben wird.

US-4 026 793 beschreibt ein aerobes Aufschlußverfahren zur Verringerung des Feststoffgehaltes in einem biologisch abbaubaren, organischen Schlamm durch Durchführung des Aufschlusses in einem auf einer Temperatur im Bereich von 38 bis 46°C gehaltenen Behälter.

US-4 652 374 beschreibt eine modifizierte, anaerobe Fermentierung von städtischen Abwässern durch Hydrolyse und Ansäuern des Abwassers und anschließendes anaerobes Aufschließen des hydrolysierten Abwassers unter den Bedingungen der Methanerzeugung.

Es ist ferner bekannt, sich in einem modifizierten erweiterten Belebtschlamm-Belüftungsverfahren in Kombination mit dem autothermischen aeroben Aufschluß (ATAD) einer hydrolytischen Unterstützung zu bedienen, die die Behandlung des vorgereinigten Abwassers aus dem ATAD-Reaktor mit Säure und den biologischen Aufschluß des erhaltenen hydrolysierten Abwassers in der anfänglichen Belüftungszone umfaßt, wobei das Abwasser mit einem sauerstoffhaltigen Gas und Aktivschlamm in Kontakt gebracht wird; vergl. Proceedings, 17th Conference on Municipal Sludge Management, HMCRI, Boston, Massachusetts, 1907, S. 71-77.

Wie sich bei einer Durchsicht der wesentlichen Literaturstellen, die sich mit aeroben Verfahren unter Einschluß der Belebtschlammverfahren befassen, ergibt, wurden zahlreiche Abänderungen vorgeschlagen, um die Schlammabbildung zu verringern oder zu minimieren und den bei aeroben Verfahren gebildeten überschüssigen Schlamm zu stabilisieren. Alle diese Verfahren sind in irgendeiner Hinsicht sehr kompliziert und erfordern hohe Betriebs- und/oder Kapitalkosten, wenn das vorgenannte Ziel erreicht werden soll. In den meisten Fäl-

len ist es schwierig, diese Verfahren so zu modifizieren, daß es zu einer im Vergleich zum ursprünglichen Anfall an organischem Material wesentlichen Schlammverminderung oder gar zu einer Schlammabseitung kommt. Das letztgenannte Ziel wird häufig angestrebt, jedoch selten erreicht und erfordert typischerweise die Einschaltung von physikalischen Trennverfahren, wie eine Entwässerung und anschließende Verbrennung. Die Entfernung von organischen Bestandteilen aus Abfallströmen durch Beatmung und Umwandlung in eine mikrobielle Masse und die anschließende Umwandlung zu Wasser und Kohlendioxid wird selten erreicht.

Im US-Patent 4 915 840 der gleichen Anmelderin, auf das hier ausdrücklich Bezug genommen wird, wird eine Verbesserung bei der Schlammverminderung bei einem aeroben Verfahren beschrieben, wobei städtischer Abfall mit einem Gehalt an organischen Bestandteilen durch Kontakt mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Gegenwart von biologisch aktiven Organismen biologisch aufgeschlossen wird. Das grundlegende Verfahren ist in Fig. 1 von US-A 4 915 840 gezeigt. Diese Abbildung wird auch hier als Fig. 1 wiedergegeben. Die Beschreibung dieser Figur findet sich in US-4 915 840, Spalte 4, Zeilen 42 bis Spalte 7, Zeile 20. Auf diese Beschreibung wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Es ist insbesondere darauf hinzuweisen, daß im Verfahren von US-4 915 840, wie in Fig. 1 gezeigt ist, die Schlammverminderung gesteuert wird, indem man einen Teil von eingedicktem, biologisch aktiviertem Schlamm in einem Hydrolysegefäß 31 (HYD) mit einer Säure, z. B. Schwefelsäure, oder einer Base, z. B. Alkalimetallhydroxid unter Bedingungen in Kontakt bringt, die dazu geeignet sind, eine Hydrolyse der makromolekularen Bestandteile der organischen Zellen und eine Auflösung von anorganischen Bestandteilen herbeizuführen. Eine milde Säurehydrolyse wird im Gefäß 31 erzielt, indem man Säure zugibt und einen pH-Wert im Bereich von etwa 0,5 bis 2 bei einem Druck von Atmosphärendruck bis zu einem Überdruck von etwa 210 kPa (30 psig) bei Temperaturen im Bereich von etwa 80 bis 130°C für eine Zeitspanne von etwa 2 bis 10 Stunden und typischerweise von etwa 4 bis 6 Stunden aufrechterhält. Eine alkalische Hydrolyse kann ebenfalls durchgeführt werden. Diese wird erzielt, indem man einen Kontakt mit alkalischen Materialien, z. B. Natriumhydroxid, herbeiführt und den pH-Wert auf 7 bis 12 bei einer Temperatur von 20 bis 50°C für etwa 5 bis 12 Stunden aufrechterhält. Diese hydrolytische Unterstützung modifiziert die Zellstruktur der makromolekularen Bestandteile und macht sie im wesentlichen löslich. Dadurch wird die Fähigkeit der biologisch aktiven Organismen zur Durchführung des thermophilen Abbaus innerhalb der autothermischen Belüftungs-Aufschlußzone 34 verstärkt. Durch Erhöhen oder Verringern der der Hydrolyse unterworfenen Menge des eingedickten Schlamms, läßt sich die Abbaugeschwindigkeit im System erhöhen oder verringern. Dadurch kann der Grad der Schlammverminderung gesteuert werden, indem man diese Abbaugeschwindigkeit und damit das Ausmaß des Abbaus steuert. Da jedoch die Temperaturbedingungen innerhalb der ATAD-Einheit selbst eine gewisse Solubilisierung dieser makromolekularen Bestandteile bewirken kann, kann insofern die vorherige chemische Solubilisierung durch hydrolytische Unterstützung als redundant oder unwirksam angesehen werden. In Fig. 1 bedeutet CLAR eine Endklärstufe 12.

Hydrolysiertes Schlamm, der nicht an die autothermische aerobe Aufschlußzone 34 abgegeben worden ist,

kann zur Entfernung von Phosphor oder Stickstoff behandelt werden oder einer Einstellung des pH-Werts unterzogen werden, um den Abbau in der autothermischen aeroben Aufschlußzone zu optimieren. Hydrolysiertes Schlamm wird aus dem Gefäß 31 über die Leitung 38 entnommen und in den Behälter 40 gebracht, wo der pH-Wert beispielsweise auf einen alkalischen Wert erhöht wird, um Phosphorverbindungen auszufällen, die dann durch die Leitung 42 entfernt werden. Das restliche Material im Gefäß 40 wird durch die Leitung 44 entfernt und der autothermischen aeroben Aufschlußzone 34 zugeführt.

Gemäß einem weiter verbesserten Verfahren des gleichen Erfinders, das im US-Patent 5 141 646 beschrieben ist, dessen Offenbarung durch Verweis zum Gegenstand der vorliegenden Beschreibung gemacht wird, wird Schlamm direkt aus einem Mischgefäß in einen ATAD-Reaktor gebracht, um einen sofortigen Aufschluß zu erreichen. Während periodischer Ruhezeiten wird sodann ein Teil der abgesetzten Biomasse aus dem ATAD-Reaktor entfernt und einer Hydrolyseanlage zur Behandlung mit einer starken Säure- oder Basenlösung zugeführt. Sodann überläßt man die abgesetzte Biomasse für eine bestimmte Zeitspanne, vorzugsweise mindestens etwa 6 Stunden, der Hydrolyse und führt sie dann stromaufwärts zum ATAD-Reaktor in die Mischkammer zurück. Das Hydrolysat wird mit dem ankommenden Schlamm vermischt, der dann direkt in den ATAD-Reaktor eingespeist wird. Der ankommende Schlamm neutralisiert den hydrolysierten Strom und bringt ihn auf den gewünschten pH-Wert 7. Der hydrolysierte Schlamm, der sich oberhalb von Raumtemperatur befindet, trägt auch zur Erwärmung des ankommenden, zugeführten Schlamms bei. In Abständen wird gereinigtes Dekantierungsprodukt (Überstand) aus dem ATAD-Reaktor entfernt und in die Anlage zurückgeführt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist in Fig. 5 von US-5 141 646 gezeigt und hier in Fig. 2 wiedergegeben. Bei diesem Verfahren können der Schlamm oder der feste Abfall mit einem Gehalt an etwa 8% Feststoffen über eine Leitung 84 der Mahlvorrichtung 86 und anschließend über eine Leitung 52 dem Mischer 54 zugeführt werden. Anschließend wird der Schlamm über eine Leitung 56 einer autothermischen anaeroben Aufschlußeinheit (AAD) 88 zugeführt, wo Methangas über eine Leitung 90 abgelassen wird. Gegebenenfalls kann (über eine Leitung 92) abgesetzte Biomasse aus der AAD-Einheit in der Einheit 62 hydrolysiert und in die Mischkammer 54 rückgeführt werden. Gegebenenfalls kann überschüssiger Schlamm über eine Leitung 93 stromaufwärts vom Hydrolysegefäß 62 entfernt werden. Bei der AAD-Einheit 88 handelt es sich um eine autothermische anaerobe Aufschlußvorrichtung. Sie ist dem ATAD-Reaktor 58 ähnlich, mit der Ausnahme, daß sie eine Zufuhr mit höherer Feststoffkonzentration benötigt und anaerob ist, so daß kein Sauerstoff (Belüftung) zugeführt wird. Die AAD-Einheit ist so gebaut, daß sie dem Schlamm oder Abfall vor der endgültigen Stabilisierung durch Kompostierung Energie entzieht. Wasser und/oder Nährstoffe können gegebenenfalls über eine Leitung 96 der AAD-Einheit zugeführt werden. Ein AAD-Dekantierungsprodukt aus der Einheit 88 wird über eine Leitung 94 in den ATAD-Reaktor eingespeist. Ein Teil der ATAD-Biomasse wird auf die vorstehend angegebene Weise zum Absetzen gebracht und entfernt und sodann über eine Leitung 60 in die Hydrolyseeinheit 62 zurückgeführt, wobei der hydrolysierte Strom über eine Leitung 66 dem Mischer 54

zugeführt wird. Gereinigtes Dekantierungsprodukt aus dem ATAD-Reaktor kann über eine Leitung 70 in die Anlage zurückgeführt oder in eine Nährstoff-Entnahmeverrichtung 72 eingeführt werden, wie vorstehend beschrieben worden ist. Behandeltes Dekantierungsprodukt wird über eine Leitung 78 in die Anlage zurückgeführt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Behandlung von organischen Abfall- und Schlammmaterialien bereitzustellen, wobei die Bildung von Schlamm verringert werden soll und das Verfahren in wirtschaftlicherer und einfacherer Weise ablaufen soll.

Erfindungsgemäß soll diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Behandlung von organischem Abfall gelöst, bei dem das organische Abfallmaterial in einen ATAD-Reaktor eingespeist und dann im ATAD-Reaktor einem biologischen Aufschluß unterzogen wird, worin Biomasse und ein klares Dekantierungsprodukt gebildet werden, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß zumindest ein Teil der Biomasse unter Bildung eines oxidierten aus strömenden Produkts oxidiert wird und das oxidierte ausströmende Produkt in den ATAD-Reaktor zurückgeführt wird. Ein besonderer Vorteil der Anwendung einer derartigen Oxidationsstufe im Vergleich zur Hydrolysestufe von US-4 915 840 besteht darin, daß bei der erfindungsgemäßen Oxidationsstufe keine gelösten Feststoffe gebildet werden, die einen nachteiligen Einfluß auf deren nachgeschaltete Behandlung haben können. Im Fall der Hydrolyse gemäß US-4 915 840 werden dagegen erhebliche Mengen an gelösten Feststoffen gebildet, was eine potentielle Grundlage zur nachteiligen Beeinflussung verschiedener nachgeschalteter Verfahrensstufen mit sich bringen kann. Ein weiterer Vorteil im Vergleich zu US-4 915 840 liegt in der Tatsache, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren eine etwaige Solubilisierung, die aufgrund von erhöhten Temperaturen im ATAD-Reaktor stattfinden kann, vor der chemischen Oxidationsstufe erfolgt, wodurch die Redundanz oder Ineffektivität des herkömmlichen Verfahrens vermieden wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Verfahren die periodische Entfernung des klaren Dekantierungsprodukts aus dem ATAD-Reaktor. Vorzugsweise umfaßt das Verfahren auch die Abtrennung von Feststoffen aus der Flüssigkeit in Form von ATAD-Biomasse und die anschließende Rückführung der abgetrennten Biomasse in den ATAD-Reaktor, wobei das klare Dekantierungsprodukt sodann verworfen wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei der Oxidationsstufe um eine chemische Oxidationsstufe. Vorzugsweise umfaßt die chemische Oxidationsstufe das Kontaktieren von mindestens einem Teil der Biomasse mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Fenton-Reagenz-Katalysators, insbesondere Eisen(II)-sulfat.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennung mindestens eines Teils der Biomasse vom klaren Dekantierungsprodukt vor der Oxidationsstufe. Vorzugsweise wird die Oxidationsstufe bei einem pH-Wert von etwa 1,0 bis 6,0 und insbesondere bei etwa 3,5 durchgeführt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der organische Abfall einem biologischen Aufschluß im ATAD-Reaktor bei einer Temperatur von etwa 40 bis 70°C unterworfen, wobei insbesondere mindestens ein Teil der Bio-

masse chemisch bei einer Temperatur von mindestens etwa 50°C und im allgemeinen von etwa 50 bis 70°C oxidiert wird, wobei auch höhere Temperaturen möglich sind. Somit wird neben der Wärme, die beim biologischen Aufschluß selbst erzeugt wird, weitere Wärme während des chemischen Oxidationsverfahrens gebildet. Mit anderen Worten, die vor der Oxidationsstufe gebildete Wärme wird zur Katalyse der weiteren Oxidation der darin enthaltenen makromolekularen Komponenten verwendet. Tatsächlich wird es dadurch in einigen Fällen möglich, den vorstehend erörterten Katalysator wegzulassen.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Verfahren die Entfernung von Stickstoff und Phosphor aus dem klaren Dekantierungsprodukt unter Bildung eines gereinigten klaren Dekantierungsprodukts. Vorzugsweise werden Stickstoff auf biologische Weise und Phosphor durch Ausfällung entfernt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Abfallbehandlung durchgeführt, indem man das Abfallmaterial einem AAD-Gefäß zuführt und den Abfall einem biologischen Aufschluß im AAD-Gefäß unterwirft, um darin eine erste Biomasse und ein erstes Dekantierungsprodukt zu bilden. Anschließend wird das erste Dekantierungsprodukt aus dem AAD-Gefäß in einen ATAD-Reaktor eingespeist und im ATAD-Reaktor einem biologischen Aufschluß unterworfen, so daß darin eine zweite Biomasse und ein zweites Dekantierungsprodukt gebildet werden. Mindestens ein Teil der zweiten Biomasse wird oxidiert, so daß darin ein oxidiertes ausströmendes Produkt gebildet wird und dieses oxidierte ausströmende Produkt in das AAD-Gefäß zurückgeführt wird.

Vorzugsweise umfaßt dieses Verfahren vor der Oxidationsstufe die Abtrennung von mindestens einem Teil der zweiten Biomasse vom zweiten Dekantierungsprodukt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Oxidationsstufe eine chemische Oxidationsstufe, wobei vorzugsweise mindestens ein Teil der zweiten Biomasse mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Fenton-Reagenz-Katalysators, insbesondere Eisen(II)-sulfat, in Kontakt gebracht wird.

Weitere Ziele und Vorteile der Erfindung ergeben sich beim Studium der folgenden ausführlichen Beschreibung anhand der Zeichnung. Es zeigt

Fig. 1 ein Blockfließdiagramm eines Belebtschlammverfahrens unter hydrolytischer Unterstützung einer autothermischen aeroben Aufschlußzone zur Erzielung einer erhöhten Schlammverminderung gemäß US-4 915 840;

Fig. 2 ein Blockfließdiagramm eines Belebtschlammverfahrens, bei dem ein Teil der Biomasse aus dem ATAD-Reaktor in einem Hydrolysegefäß hydrolysiert wird und das hydrolysierte ausströmende Produkt sodann in den Einlaß des ATAD-Reaktors zurückgeführt wird (gemäß US-5 141 646);

Fig. 3 ein Blockfließdiagramm eines Abfallbehandlungsverfahrens unter Anwendung von Oxidation gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 4 ein Blockfließdiagramm eines weiteren Abfallbehandlungsverfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 5 ein Blockfließdiagramm eines weiteren Abfallbehandlungsverfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 6 ein Blockfließdiagramm einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Abfallbehandlungsverfahrens; und

Fig. 7 ein Blockfließdiagramm eines weiteren Abfallbehandlungsverfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung.

In der Zeichnung, in der gleiche Bezugszeichen zur Bezeichnung gleicher Bauteile herangezogen werden, ist in Fig. 3 ein System 50 zur Behandlung von Schlamm gezeigt, bei dem Schlamm mit einem Feststoffgehalt von mindestens etwa 2%, vorzugsweise mindestens etwa 4%, durch eine Zufuhrleitung 52 in ein Mischgefäß 54 gebracht und anschließend über eine Leitung 56 einer ATAD-Reaktoreinheit 58 zugeführt wird. Die Funktion des Mixers 54 wird nachstehend näher beschrieben.

In der ATAD-Reaktoreinheit 58 wird ein autothermischer, thermophiler, aerober Aufschlußvorgang gemäß US-3 547 814 bei etwa 40 bis 70°C durchgeführt. Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Gas oder in einigen Fällen Nitrate werden über eine Leitung 59 in den ATAD-Reaktor 58 in einer für den aeroben Aufschluß der suspendierten Feststoffe im Reaktor geeigneten Geschwindigkeit zugeführt. In Abständen, beispielsweise einmal täglich, wird die ATAD-Reaktoreinheit 58 abgestellt und die Biomasse im Reaktor während einer Ruheperiode (vorzugsweise etwa 1/2 bis 1 Stunde) zum Absetzen gebracht. Anschließend wird ein Teil der abgesetzten Biomasse, vorzugsweise 1 bis etwa 10% der ATAD-Reaktorbiomasse aus der ATAD-Einheit 58 entfernt und über eine Leitung 60 dem Oxidationsgefäß 62 zur darin stattfindenden oxidativen Behandlung zugeführt.

Im Oxidationsgefäß 62 findet vorzugsweise eine chemische Oxidation statt. Diese wird vorzugsweise unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als chemischem Oxidationsmittel durchgeführt. Die Oxidation der ATAD-Reaktorbiomasse wird vorzugsweise in einem gerührten, absatzweise arbeitenden Reaktor durchgeführt, in dem der pH-Wert konstant auf etwa 1 bis 6 und vorzugsweise bei etwa 3,5 gehalten wird, was durch Zugabe der nötigen Menge an Säure, z. B. Schwefelsäure, erfolgt. Die Oxidationsreaktion kann sodann unter Verwendung von Fenton-Reagenz, d. h. Eisen(II)-sulfat, das in Abständen dem Reaktor zugegeben wird, katalysiert werden. Die Menge des zugesetzten Eisen(II)-sulfats hängt vom Durchsatz des Reaktors ab, beträgt aber im allgemeinen bis zu etwa 100 mg pro Liter. Bei Verwendung eines derartigen Katalysators werden vorzugsweise etwa 3 bis 100 mg pro Liter und insbesondere etwa 5 bis 10 mg pro Liter verwendet. Wie vorstehend erörtert, ist es jedoch in einigen Fällen, wo die Temperatur der Biomasse hoch genug ist, möglich, eine autokatalytische Reaktion ohne Notwendigkeit der Zugabe dieses Katalysators durchzuführen. Es ist ferner möglich, sich auch anderer bekannter chemischer Oxidationsverfahren zu bedienen, z. B. einer Ozonisierung, bei der Ozon elektrisch erzeugt und sodann als Oxidationsmittel zugeführt wird; einer chemischen Oxidation unter Verwendung von Mitteln, wie Dichromaten und Permanganaten; und einer Oxidation mit feuchter Luft bei erhöhten Temperaturen und Drücken, die alle den großtechnischen Verfahren entsprechen, die als Wärmebehandlungsverfahren bekannt sind, beispielsweise das Zimpro- und Porteus-Verfahren.

Im Oxidationsgefäß 62 selbst werden verschiedene chemische Komponenten oxidiert. Insbesondere können unter den darin vorhandenen zahlreichen organi-

schen Komponenten verschiedene toxische Komponenten des abgesetzten Biomassestroms oxidiert werden, unter Einschluß von Komponenten, die anderen Verfahren, z. B. der Hydrolyse gemäß US-5 141 646 nicht zugänglich sind. Hierzu gehören komplexe Kohlenwasserstoffe oder stark reduzierte Kohlenwasserstoffe, wie PCBs und dergl. Die Beseitigung dieser toxischen Materialien ist nicht nur insgesamt von Bedeutung, sondern trägt auch dazu bei, den Wirkungsgrad des ATAD-Reaktors selbst zu steigern (sowie auch des AAD-Reaktors gemäß der nachstehend erörterten Ausführungsform). Ferner ermöglicht die Oxidation von störenden oder möglicherweise hemmenden organischen Materialien eine wirksamere Funktionsweise des Verfahrens, insbesondere weil dadurch die Ansammlung von toxischen Komponenten im ATAD- oder AAD-Reaktor verhindert wird. Ferner besteht in Verbindung mit Hydrolysereaktionen unter Verwendung von starken Säuren oder Basen die Möglichkeit von Nebenreaktionen, die ihrerseits zur Bildung von zusätzlichen toxischen Komponenten Anlaß geben können. Diese Gefahr wird durch die erfindungsgemäße oxidative Behandlung beseitigt. Bei diesen Oxidationsreaktionen ist es möglich, toxische Komponenten in ihre Grundbestandteile unter Bildung von Kohlendioxid zu zerlegen. Dies ist selbstverständlich bei Hydrolysereaktionen nicht möglich.

Somit ergibt sich bei Anwendung der erfindungsgemäßen Oxidationsbehandlung eine wesentliche Verringerung des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD) des organischen Materials, wodurch der Wirkungsgrad verbessert und der Gesamtoxidationsbedarf im ATAD-Reaktor verringert wird. Dies bringt weitere Vorteile mit sich, und zwar in Bezug auf die Art der gebildeten Produkte und in Bezug auf finanzielle Ersparnisse.

Insgesamt werden somit erfindungsgemäß der COD-Wert verringert sowie erhebliche Anteile der in der abgesetzten Biomasse enthaltenen chemischen Komponenten solubilisiert. Auf jeden Fall wird das aus dem Oxidations-Reaktor 62 ausströmende oxidierte Produkt über die Leitung 66 dem Mischgefäß 54 zugeführt, wo es sich mit aus der Leitung 52 eingespeistem Schlamm vermischt. Auf diese Weise bewirkt der eingespeiste Schlamm auch eine Neutralisation des oxidierten Stroms und bringt diesen somit näher an den gewünschten pH-Wert heran. Gegebenenfalls kann jedoch eine weitere pH-Einstellung durch Zugabe einer Säure oder Base über die Leitung 68 vorgenommen werden.

Es ist darauf hinzuweisen, daß der dem Mischer 54 zugesetzte oxidierte Schlamm warm ist, was zu einem Temperaturanstieg des aus der Zufuhrleitung 52 ankommenden Schlamms führt. Dies bewirkt eine weitere Kostenersparnis, da eine getrennte Heizeinrichtung ganz oder teilweise entfällt.

In Abständen wird ein gereinigtes klares Dekantierungsprodukt aus der ATAD-Einheit 58 entfernt und über die Leitung 70 in die Anlage zurückgeführt. Das aus der ATAD-Einheit ausströmende Produkt kann ebenfalls einem Feststoff-Separator (z. B. einer Klärvorrichtung, einer Eindickvorrichtung oder einem Ultrafilter) zugeführt werden, um die ATAD-Biomasse vom Dekantierungsprodukt abzutrennen. Ein Teil der abgetrennten ATAD-Biomasse kann sodann in den ATAD-Reaktor zurückgeführt werden, während ein anderer Teil in die Oxidationseinheit gebracht werden kann (vgl. Fig. 7). Diese Abtrennung der ATAD-Biomasse ist von besonderer Bedeutung, wenn das Produkt einer weiteren nachgeschalteten aeroben biologischen Behandlung unterworfen werden soll. Die Anwesenheit

einer erheblichen Menge an thermophiler (ATAD) Biomasse darin kann ernsthafte negative Auswirkungen haben. Außerdem ist diese ATAD-Biomasse recht widerstandsfähig und ist gegenüber einem Abbau in derartigen nachgeschalteten biologischen Behandlungssystemen beständig. Dies führt wiederum zu einer erheblichen Ansammlung dieses Materials in diesen nachgeschalteten Systemen, was die Gesamtfunktion dieser Verfahrensschritte behindert.

Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß vorzugsweise der Schlamm, der dem Mischgefäß 54 zugeführt wird, einen Feststoffanteil von etwa 4% aufweist. Es können jedoch auch geringere Feststoffanteile, beispielsweise bis herunter zu etwa 2%, in einigen Fällen einer Behandlung unterzogen werden, beispielsweise wenn die durch die biologischen Reaktionen im ATAD-Reaktor erzeugte Wärme zur thermophilen Betriebsweise ausreicht.

In Fig. 4 ist eine weitere Ausführungsform der Erfindung dargestellt, die der vorstehend beschriebenen Ausführungsform von Fig. 3 ähnlich ist, die aber die Entfernung von Nährstoffen aus der Dekantierleitung 70 ermöglicht. Insbesondere zeigt Fig. 4 eine Nährstoff-Entfernungsstation 92, die gereinigtes Dekantierungsprodukt aus der Leitung 70 aufnimmt, wo eine Behandlung zur Entfernung von Stickstoff und Phosphor durchgeführt wird. Bei dieser Ausführungsform werden über die Leitung 76 Chemikalien in die Nährstoff-Entfernungsstation 72 gegeben, während Phosphatschlamm/chemischer Schlamm über die Leitung 74 entweder in den Oxidationsreaktor 62 zurückgeführt und/oder entfernt wird. Das behandelte Dekantierungsprodukt wird sodann über die Leitung 78 in die Anlage zurückgeführt.

Bei dieser Ausführungsform wird Phosphor vorzugsweise aus dem Dekantierungsprodukt durch Ausfällung entfernt, während Stickstoff vorzugsweise auf biologische Weise oder durch andere geeignete Maßnahmen, z. B. durch Abstreifen von Ammoniak mit Luft, entfernt wird. Bisher hat man nicht erkannt, daß Stickstoff und zusätzlicher Phosphor während des Aufschlusses im ATAD-Reaktor erzeugt werden. Somit ist die in US-4 915 840 vorgeschlagene Vorgehensweise zur Entfernung von Nährstoffen zu Vergleichszwecken nicht geeignet. Es ist darauf hinzuweisen, daß durch die Nährstoffentfernung auch andere gelöste Feststoffe, die Schwierigkeiten bei nachgeschalteten Behandlungsstufen hervorrufen können, entfernt werden.

In Fig. 5 ist eine dritte Ausführungsform der Erfindung zur Behandlung von festen organischen Abfällen beschrieben. Bei dieser Ausführungsform wird eine ähnliche Anordnung wie in Fig. 4 verwendet, wobei dem Mischer 54 eine Mahlvorrichtung vorgeschaltet ist. Insbesondere wird ein Abfallstrom mit einem Gehalt an mindestens 4% Feststoffen über eine Leitung 84 einer Mahlvorrichtung 86 zugeführt, die in operativer Weise über eine Leitung 52 mit dem Mischer 54 verbunden ist. Die Mahlvorrichtung wird in dieser Ausführungsform verwendet, um die Teilchengröße zu verringern und die Feststoffe in einen Zustand überzuführen, der sie für einen biologischen Abbau durch Flüssigkompostierung besser geeignet macht. Somit eignet sich dieses System zur Behandlung von Abfall, Müll, Blättern, Grasschnitt und dergl. Als ein weiteres Merkmal dieser Ausführungsform können Wasser und/oder Nährstoffe gegebenenfalls dem ATAD-Reaktor 58 über eine Leitung 61 zugeführt werden.

Ein erheblicher Vorteil der vorstehend beschriebenen Anordnung besteht darin, daß, da für einige Typen von

festen organischen Abfällen bei Anwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens unter Oxidation von ATAD-Biomasse Nährstoffe zugesetzt werden müssen, die Nährstoffe über den Mischer 54 in das Verfahren zurückgeführt werden können, wodurch deren chemische Verwertung gewährleistet ist.

Es kann auch die vorstehend unter Bezugnahme auf Fig. 5 beschriebene Nährstoff-Entfernungsstufe angewandt werden. Gegebenenfalls kann das fertige bevorzugte Produkt über die Leitung 78 in die Anlage zurückgeführt werden.

In Fig. 6 ist eine weitere Ausführungsform der Erfindung im Zusammenhang mit einem Energieerzeugungssystem dargestellt, wobei Methangas aus Schlamm/Abfall vor der Kompostierung entzogen wird.

Bei dieser Ausführungsform können Schlamm oder fester Abfall mit einem Gehalt an etwa 8% Feststoffen der Mahlvorrichtung 86 über die Leitung 84 und sodann über die Leitung 52 dem Mischer 54 zugeführt werden. Der Schlamm wird anschließend über die Leitung 56 einer autothermischen, anaeroben Aufschlußeinheit (AAD) 88 zugeführt, wo Methangas über die Leitung 90 abgezogen wird. Gegebenenfalls kann durch die Leitung 92 abgesetzte Biomasse aus der AAD-Einheit im Oxidationsreaktor 62 oxidiert und sodann in die Mischkammer 54 zurückgeführt werden. Gegebenenfalls kann überschüssiger Schlamm durch die Leitung 93 des Oxidationsreaktors 62 entfernt werden.

Bei der AAD-Einheit 88 handelt es sich um eine autothermische, anaerobe Aufschlußvorrichtung. Sie ist ähnlich dem ATAD-Reaktor 58, mit der Ausnahme, daß sie eine höhere Zufuhr von Feststoffen in höherer Konzentration benötigt und anaerob arbeitet, so daß kein Sauerstoff (Belüftung) zugeführt wird. Die AAD-Einheit ist so gebaut, daß sie dem Schlamm oder Abfall vor dessen endgültiger Entsorgung durch Kompostierung Energie entzieht. Wasser und/oder Nährstoffe können der AAD-Einheit gegebenenfalls über die Leitung 96 zugesetzt werden. Ein AAD-Dekantierungsprodukt der Einheit 88 wird über die Leitung 94 dem ATAD-Reaktor 58 zugeführt.

Ein Teil der ATAD-Biomasse wird auf die vorstehend angegebene Weise zum Absetzen gebracht und entfernt und sodann über die Leitung 60 in den Oxidationsreaktor 62 zurückgeführt. Der oxidierte Strom gelangt durch die Leitung 66 in den Mischer 54. Gereinigtes Dekantierungsprodukt aus dem ATAD-Reaktor kann durch die Leitung 70 in die Anlage zurückgeführt oder, wie vorstehend beschrieben in eine Nährstoffentfernungsvorrichtung 72 eingeführt werden. Behandeltes Dekantierungsprodukt kann durch die Leitung 76 in die Anlage zurückgeführt werden.

Die in Fig. 7 dargestellte Ausführungsform der Erfindung ist der von Fig. 3 ähnlich, wobei aber eine Feststoff-Abtrennungsstufe am Dekantierungsprodukt, das durch die Dekantierungsleitung 70 entnommen wird, durchgeführt wird. In Fig. 7 ist ein Feststoff-Separator 101, z. B. eine Klärvorrichtung, eine Verdickungsvorrichtung oder ein Ultrafilter, gezeigt, aus dem Feststoffe, wie die im Dekantierungsstrom enthaltene ATAD-Biomasse, vom Dekantierungsprodukt abgetrennt und entweder über die Leitung 103 in den ATAD-Reaktor zurückgeführt und/oder durch die Leitung 105 in den Oxidationsreaktor 62 zurückgeführt werden. Das gereinigte Dekantierungsprodukt kann sodann durch die Leitung 107 in die Anlage zurückgeführt werden. Ansonsten sind die Bauteile von Fig. 7 die gleichen, wie in Fig. 3 dargestellt und vorstehend erörtert worden sind.

1. Verfahren zur Behandlung von organischem Abfall, bei dem organischer Abfall in einen Reaktor zur Durchführung eines aeroben, autothermischen Aufschlusses (ATAD-Reaktor) (58) eingespeist und in diesem Reaktor einem biologischen Aufschluß unterzogen wird, wodurch im ATAD-Reaktor eine Biomasse und ein klares Dekantierungsprodukt entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Biomasse einer Oxidationsstufe (62) unterzogen wird, so daß darin ein oxidiertes ausströmendes Produkts gebildet wird und dieses oxidierte ausströmende Produkt (66) in den ATAD-Reaktor zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das klare Dekantierungsprodukt (70) in Abständen ATAD-Reaktor (58) entnommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsstufe (62) die chemische Oxidation von mindestens einem Teil der Biomasse umfaßt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Oxidationsstufe (62) das Kontaktieren von mindestens einem Teil der Biomasse mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Fenton-Reagenz-Katalysators umfaßt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Fenton-Reagenz-Katalysator Eisen(II)-sulfat enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Oxidationsstufe eine Abtrennung von mindestens einem Teil der Biomasse (60) aus dem klaren Dekantierungsprodukt vorgenommen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Oxidationsstufe (62) bei einem pH-Wert von etwa 1 bis 6 durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Oxidationsstufe bei einem pH-Wert von etwa 3,5 durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Abfall im ATAD-Reaktor (58) einem biologischen Aufschluß bei einer Temperatur von etwa 40 bis 70°C unterworfen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Biomasse bei einer Temperatur von 40 bis 70°C oxidiert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem ATAD-Reaktor (58) eine Stufe zum Mischen (54) des organischen Abfalls vorgeschaltet ist.
12. Verfahren zur Behandlung von Abfall, bei dem Abfall in ein AAD-Gefäß (88) eingespeist und in diesem Gefäß einem biologischen Aufschluß unterzogen wird, wobei darin eine erste Biomasse und ein erstes Dekantierungsprodukt gebildet werden, und bei dem das erste Dekantierungsprodukt (94) aus dem AAD-Gefäß in einen ATAD-Reaktor (58) eingespeist und im ATAD-Reaktor einem biologischen Aufschluß unterworfen wird, wodurch darin eine zweite Biomasse und/oder ein zweites Dekantierungsprodukt gebildet werden, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der zweiten Biomasse einer Oxidationsstufe (62) unterworfen wird,

wodurch darin ein oxidiertes ausströmendes Produkt gebildet wird, wobei dieses ausströmende oxidierte Produkt (66) in das AAD-Gefäß zurückgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest einen Teil der zweiten Biomasse (60) vor der Oxidationsstufe vom zweiten Dekantierungsprodukt (70) abtrennt.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsstufe (62) die chemische Oxidation von mindestens einem Teil der zweiten Biomasse umfaßt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsstufe (62) das Kontaktieren von mindestens einem Teil der zweiten Biomasse (60) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Fenton-Reagenz-Katalysators umfaßt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Fenton-Reagenz-Katalysator Eisen(II)-sulfat enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Oxidationsstufe (62) bei einem pH-Wert von etwa 1 bis 6 durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Oxidationsstufe (62) bei einem pH-Wert von etwa 3,5 durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Stickstoff und Phosphor vom zweiten Dekantierungsprodukt (70) unter Bildung eines gereinigten klaren Dekantierungsprodukts (76) entfernt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 12, 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Biomasse (94) aus dem AAD-Gefäß (88) abgetrennt wird und der abgetrennte Teil der ersten Biomasse (92) der Oxidationsstufe (62) zugeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 12, 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß man den Abfall einem dem AAD-Gefäß (88) vorgeschalteten Mischvorgang unterwirft.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man den festen Abfall einer der Mischstufe (54) vorgeschalteten Mahlstufe (86) unterwirft.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

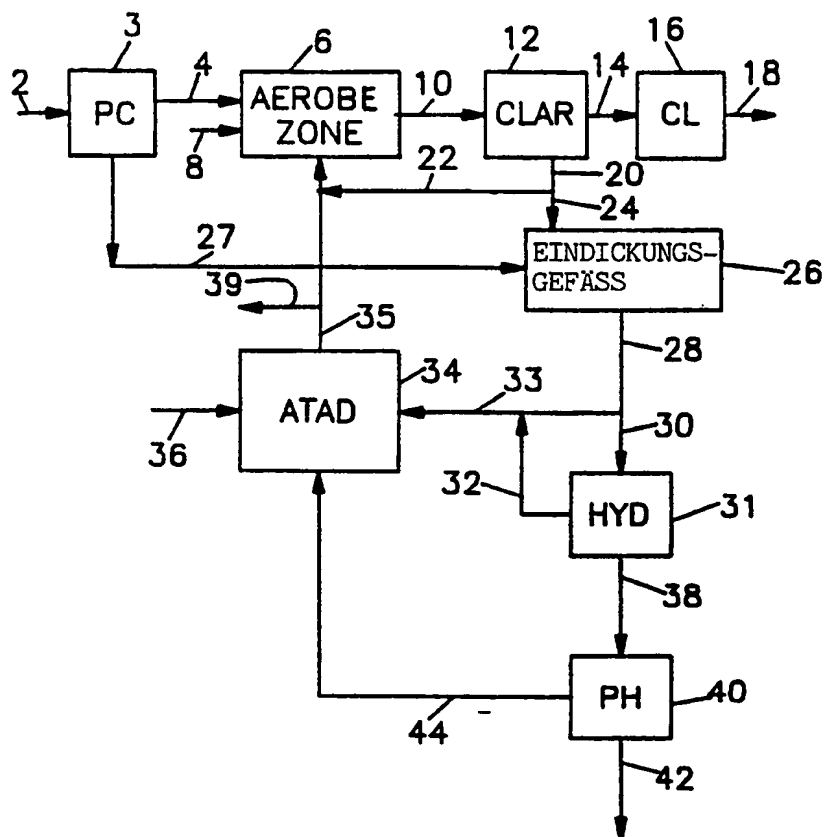


FIG. 2

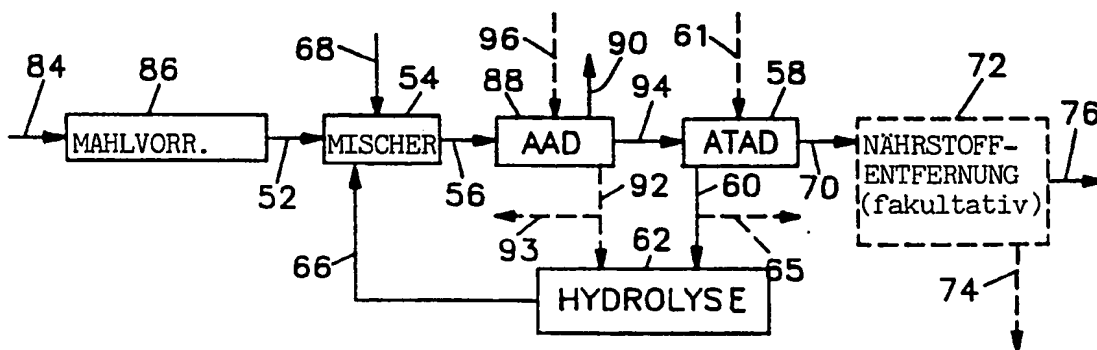


FIG. 3

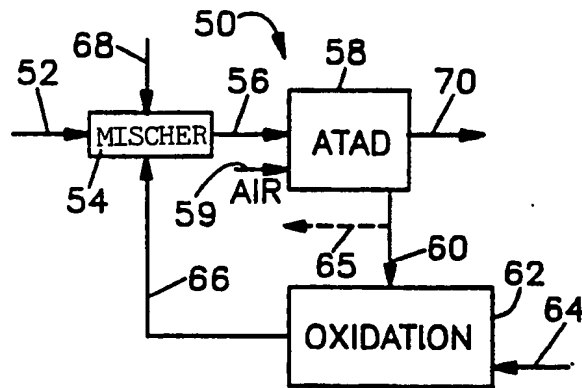


FIG. 4

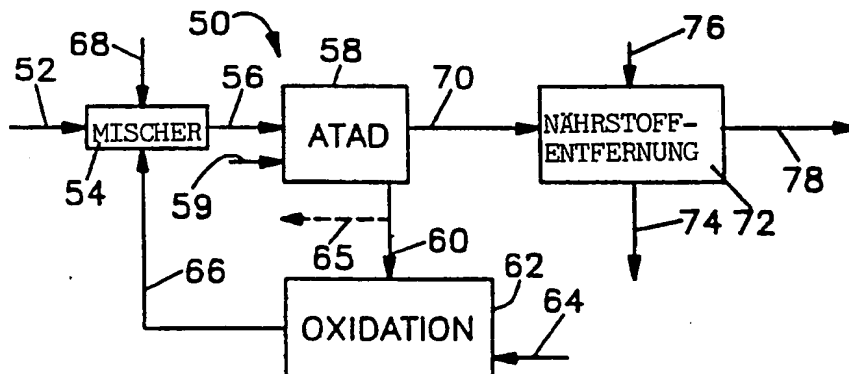


FIG. 5

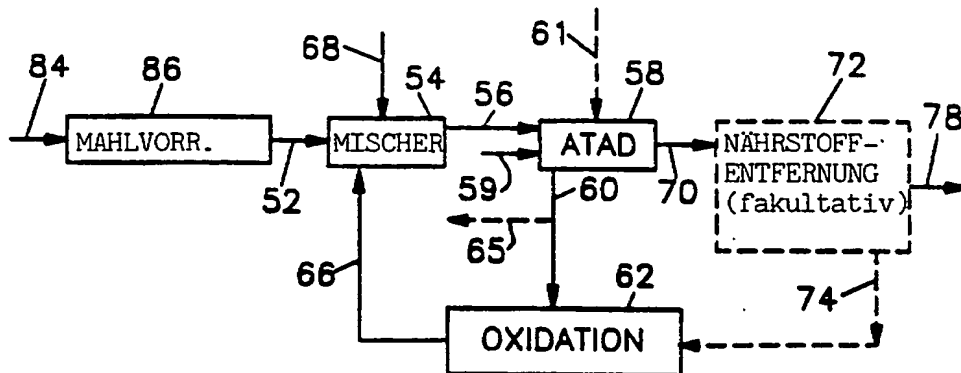


FIG. 6

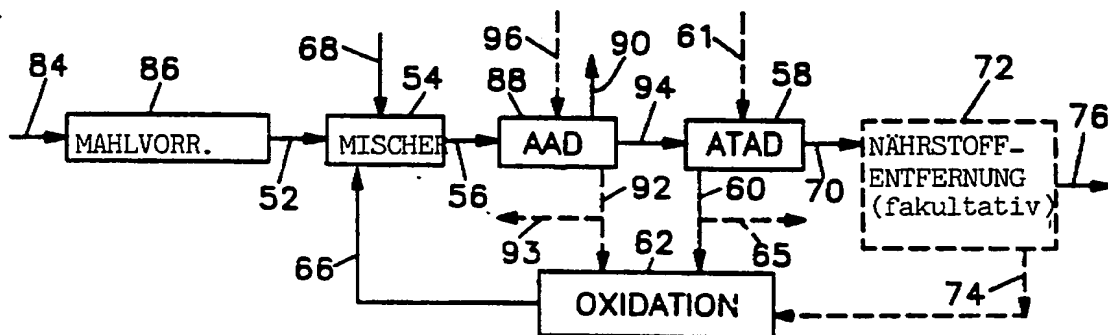


FIG. 7

